

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年8月11日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073434 A1

(51) 国際特許分類: C25C 1/12, 7/06
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000015
(22) 国際出願日: 2005年1月5日 (05.01.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-020850 2004年1月29日 (29.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番
1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新藤 裕一郎
(SHINDO, Yuichiro) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城
市華川町白場187番地4 株式会社日鉱マテリア
ルズ磯原工場内 Ibaraki (JP). 竹本 幸一 (TAKEMOTO,
Kouichi) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町白
場187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ磯原工
場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒1050002 東京都
港区愛宕一丁目2番2号 虎ノ門9森ビル3階 小越
国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ULTRAHIGH-PURITY COPPER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 超高純度銅及びその製造方法

(57) Abstract: An ultrahigh-purity copper characterized by exhibiting a residual resistance ratio of 38,000 or greater and a purity of 8 N or higher (provided that gas components, such as O, C, N, H, S and P, are excluded). In particular, there is provided an ultrahigh-purity copper as mentioned above characterized in that the content of each of O, C, N, H, S and P elements as gas components is 1 ppm or less. Further, there is provided a process for producing an ultrahigh-purity copper, characterized in that in the purity increase of copper according to electrolytic process, an anode and a cathode are partitioned from each other by means of an anion exchange membrane, and an anolyte is intermittently or continuously withdrawn and introduced in an active carbon treatment vessel wherein a chlorine-containing material is added so as to precipitate any impurity as a chloride and subsequently an active carbon is charged and agitated to thereby adsorb the precipitated impurity, the adsorbed impurity removed by filtration, so as to obtain a high-purity copper electrolytic solution, and that the obtained high-purity copper electrolytic solution is intermittently or continuously introduced in the cathode side and electrolyzed. Thus, there can be provided a technology for efficiently producing an ultrahigh-purity copper of 8 N (99.999999 wt.%) or higher purity from a copper raw material containing much impurities through electrolysis of a copper-containing solution and provided an ultrahigh-purity copper obtained thereby.

(57) 要約: 残留抵抗比が38000以上であり、純度が8N以上 (但し、O、C、N、H、S、Pのガス成分を除く) であることを特徴とする超高純度銅。ガス成分であるO、C、N、H、S、Pの各元素が、1ppm以下であることを特徴とする同超高純度銅。電解法により銅を高純度化する際に、アノードとカソードを陰イオン交換膜で仕切り、アノライトを間歇的又は連続的に抜き出して活性炭処理槽に導入し、該活性炭処理槽にて塩素含有物を添加し不純物を塩化物として析出させ、続いて活性炭を投入攪拌して前記析出した不純物を吸着させ、これを濾過により除去し、得られた高純度銅電解液をカソード側に、間歇的又は連続的に導入し電解することによって、純度8N (99.999999wt%)以上の超高純度銅を効率的に製造する技術及びそれによって得られた超高純度銅を提供する。

WO 2005/073434 A1

明 細 書

超高純度銅及びその製造方法

技術分野

- [0001] この発明は、単一の電解槽を用いて原料銅の溶解と採取を行ない、8N(99.999999wt%)以上の超高純度銅及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 高純度銅の特徴は、再結晶温度が低く軟らかいこと、中間温度域での脆性も殆んどなく加工性が良いこと、極低温において電気抵抗が小さく熱伝導性が高いことであり、極微量の元素添加による特性の改良や、不純物汚染がもたらす特性の影響が極端に大きいことも特徴の一つである。

高純度銅のこれらの特徴を利用して、各種の電子部品材料、半導体装置材料として広範囲に使用されているが、特にスパッタリングターゲットを使用して高純度銅薄膜を形成する場合、成膜特性や成膜条件の安定性は、ターゲットの純度に大きく依存しているため、ターゲット材料の高純度化が強く要請されている。

- [0003] 従来の技術として、常温での伸びが30%以上であり、ビッカース硬度が42以下であり、純度が99.99999%(7N)以上である超高純度銅(例えば、特許文献1参照)、99.999%以上の純度を有する銅材を650〜800°C、不活性ガス雰囲気中で少なくとも30分以上加熱して製造する高RRR(残留抵抗比)銅材料の製造方法(例えば、特許文献2参照)、純度が99.999重量%以上であって既知の銅の残留抵抗比を測定してこの残留抵抗比と前記純度との間の検量線を予め作成しておき、純度評価対象の同の残留抵抗比を測定し、この測定結果に基づいて前記検量線を使用して前記銅の純度を評価する方法(例えば、特許文献3参照)が開示されている。

- [0004] また、銀が1ppm以下及びイオウが0.5ppm以下である高純度銅よりなる超電導用の銅材(例えば、特許文献4参照)、2〜50ppmのAgを含む6N(99.9999%)以上の純度を有する高純度銅を鋳型を通して50mm/分以下の鋳造速度で引き抜くことを特徴とする単結晶銅の製造方法(例えば、特許文献5参照)が開示されている。

特許文献1:特開平2-185990号公報

特許文献2:特開平4-224662号公報

特許文献3:特開平3-20656号公報

特許文献4:特開昭64-56399号公報

特許文献5:特開平5-309448号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、不純物が多く含有される銅原料から、銅含有溶液を用いて電解することにより、純度8N(99.999999wt%)以上の超高純度銅を効率的に製造する技術及びそれによって得られた超高純度銅を提供することを目的としたものである。

課題を解決するための手段

- [0006] 上記問題点を解決するため、電解採取又は電解精製によって高純度化を行うことを前提とし、さらに銅含有溶液のアノライトから酸と活性炭処理により不純物を除去し、除去した高純度銅液をカソードとして使用することにより、効率良く高純度銅を製造できるとの知見を得た。

この知見に基づき、本発明は、1)残留抵抗比が38000以上であり、純度が8N以上(但し、O、C、N、H、S、Pのガス成分を除く)であることを特徴とする超高純度銅、2)ガス成分であるO、C、N、H、S、Pの各元素が1ppm以下であることを特徴とする1記載の超高純度銅を提供する。

- [0007] また、本発明は、3)電解法により銅を高純度化する際に、アノードとカソードを陰イオン交換膜で仕切り、アノライトを間歇的又は連続的に抜き出して、活性炭を投入攪拌して不純物を吸着させ、得られた高純度銅電解液をカソード側に、間歇的又は連続的に導入し電解することを特徴とする超高純度銅の製造方法、4)電解法により銅を高純度化する際に、アノードとカソードを陰イオン交換膜で仕切り、アノライトを間歇的又は連続的に抜き出して、活性炭を投入攪拌して不純物を吸着させ、得られた高純度銅電解液をカソード側に、間歇的又は連続的に導入し電解することを特徴とする1又は2記載の超高純度銅の製造方法を提供するものである。

発明の効果

- [0008] 以上に示すように、電解採取又は電解精製によって高純度化を行うことを前提とし、銅含有溶液のアノライトを活性炭処理により電解液中に含まれる不純物を除去し、さらにこの不純物を除去した高純度銅液をカソードとして使用することにより、不純物が多く含有される銅原料から、純度8N(99.999999wt%)以上の超高純度銅を効率的に製造できるという著しい効果を有する。

発明を実施するための最良の形態

- [0009] 市販の2N〜4Nレベルの銅原料をアノードとし、カソードを使用して電解を行う。銅原料には、主として銀、セレン等が多く含有されている。

電解液にはSを含まない酸溶液が望ましく、具体的には硝酸、塩酸等を用いて行う。原料の銅はアノードより電解液中に溶解する(アノライトを形成)。

- [0010] 前記アノードとカソードはイオン交換膜で仕切り、アノライトを間歇的又は連続的に抜き出す。カソードは、イオン交換膜を介して外側の液(アノライト)と分離している。イオン交換膜はCuイオンをあまり通過させない膜ならば、特に制限がなく適用できる。

- [0011] 抜き出したアノライトに活性炭を添加し攪拌する。液中の不純物は活性炭に吸着され、これを濾過することにより液中から除去される。この時、塩素イオンを含有した溶液を添加することにより、より効果的に不純物を除去できる。必要に応じて、溶媒抽出等を行っても良い。

不純物を除去して高純度化された銅電解液は、カソード側に間歇的又は連続的に導入し、カソードとして使用して電解採取を行う。

- [0012] 以上によって、純度8Nの電析銅(カソードに析出)が得られる。すなわち、ガス成分を除き8N(99.999999wt%)以上であり、不純物として金属成分の全てを0.01wt ppm以下とすることができる。

さらに、電解によって得られた電析銅を電子ビーム溶解等の真空溶解を行うことができる。この真空溶解によって、Na、K等のアルカリ金属やその他の揮発性不純物及びCl等のガス成分を効果的に除去できる。必要に応じて還元性ガスで脱ガスすることにより、さらにガス成分を除去し低減できる。

実施例

[0013] 次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

[0014] (実施例1)

4Nレベルの塊状の銅原料50kgをアノードとし、カソードに銅板を使用して電解を行った。原料の不純物の含有量を表1に示す。なお、同表には、従来の6N銅の不純物量も合わせて示す。

銅原料には、主としてセレン、銀、炭素、硫黄、塩素等が多く含有されている。例えば表1に示すように、S:3.1wtppm、Ag:7.8wtppm、Cl:7.6wtppm、Se:3.2wtppmが含有されている。

浴温30°C、硝酸系電解液を使用し、pH1.3、電流密度1A/dm²で実施した。電解当初、アノード側のCu濃度は1g/L以下である。電解後、Cu濃度100g/Lとして100L抜き出した。

[0015] [表1]

不純物元素	4 N銅	6 N銅	8 ~ 9 N銅
A l	0 . 2	0 . 0 0 4	< 0 . 0 0 1
S	3 . 1	< 0 . 0 0 5	< 0 . 0 0 5
C l	7 . 6	0 . 0 2	< 0 . 0 1
F e	0 . 3	0 . 0 0 2	< 0 . 0 0 1
N i	0 . 1	< 0 . 0 0 1	< 0 . 0 0 1
A s	1 . 0	< 0 . 0 0 5	< 0 . 0 0 5
S e	3 . 2	< 0 . 0 1	< 0 . 0 1
A g	7 . 8	0 . 2 5	< 0 . 0 0 5
S b	0 . 3	< 0 . 0 0 5	< 0 . 0 0 5
P b	0 . 2	< 0 . 0 0 1	< 0 . 0 0 1
B i	2 . 0	< 0 . 0 0 1	< 0 . 0 0 1
S i	1 . 0	0 . 0 5	< 0 . 0 1
C r	2 . 1	< 0 . 0 0 5	< 0 . 0 0 5
C o	1 . 0	0 . 0 0 7	< 0 . 0 0 5
N a	0 . 2	< 0 . 0 1	< 0 . 0 1
K	0 . 1	< 0 . 0 1	< 0 . 0 1
T i	1 . 0	0 . 0 3	< 0 . 0 1
V	0 . 1	< 0 . 0 0 1	< 0 . 0 0 1
C a	0 . 1	< 0 . 0 0 1	< 0 . 0 0 1
M g	0 . 2	< 0 . 0 0 1	< 0 . 0 0 1
Z n	0 . 5	< 0 . 0 1	< 0 . 0 1
W	2 . 1	< 0 . 0 9	< 0 . 0 0 1
残留抵抗比	200 ~ 500	6000 ~ 10,000	40,000 ~ 100,000
温度測定標準試 料の良否	×	○	◎
パーティクル数	多	少	極少

[0016] 抜き出したアノライトを活性炭処理槽へ導入し、塩化銅を13mg添加した。その後、活性炭を30g/L添加して不純物を除去した。

この液をカソード側に入れて電解採取を行った。カソード側に約8kgのCuが得られた。これを 10^{-3} Paで真空溶解してインゴットを得た。これより3mm角×100mmの棒を切り出し、 H_2 雰囲気中、600°C、2時間焼鈍した。

この棒を4端子法により、残留抵抗比を測定した。293Kでは $17\mu\Omega\cdot m$ 、4.2Kでは $4.25\times 10^{-4}\mu\Omega\cdot m$ となり、残留抵抗比40,000の値を示した。本実施例で得られた超高純度銅の不純物量を表1に示す。

また、この材料を温度測定標準材料として用いたところ、100回使用しても問題なく使用でき、誤差が殆んど生じなかった。

[0017] (比較例1)

市販の4NCu5kgについて、帯溶融精製を20回繰返し実施した。その結果、残留抵抗比10,000の値を示し、高純度Cuが得られたが、日数は20日を要した。しかも、本発明の残留抵抗比が38000以上の条件を満たしていなかった。

[0018] (比較例2)

市販の4NCu5kgをアノードとして硝酸浴電解を行い、さらにカソードに電着したCuをさらにアノードとして硝酸浴電解を行った。

その結果、4.2Kでは $2.54\times 10^{-3}\mu\Omega\cdot m$ となり、残留抵抗比6,700の値のものが、3.5kg得られたが、本発明の残留抵抗比が38000以上の条件を満たしていなかった。

[0019] (比較例3)

市販の4NCuをそのまま測定した結果、4.2Kでは $0.0425\mu\Omega\cdot m$ で、残留抵抗比400の値であり、極めて低い値であった。

[0020] 上記実施例1と比較例1及び比較例2のCuを用いて、融点の調査を各5回行った。その結果、実施例1では誤差が $\pm 0.1^\circ C$ であった。

これに対し、比較例1では $\pm 1^\circ C$ 、比較例2では $\pm 2^\circ C$ の誤差を生じた。また、比較例3では $\pm 10^\circ C$ もあり、純度の影響が大きいことが確認された。

[0021] また、スパッタリングターゲットを使用して高純度銅薄膜を形成する場合に、成膜特性や成膜条件の安定性は、ターゲットの純度に大きく依存している。この点に鑑み、上記実施例1で得られた超高純度を使用してターゲットを作製し、また同様に従来の

4N銅ターゲット及び6N高純度銅ターゲットを作製し、これらを使用してスパッタリングし、その時のパーティクル発生量を観察した。

この結果、4N銅ターゲット材はパーティクル発生量が多く観察されたが、6N高純度銅ターゲットはそれが少なかった。さらに本実施例1のターゲット材は、さらに極少であった。これより、超高純度銅ターゲットは、成膜特性に優れていることが分かった。

産業上の利用可能性

[0022] 以上に示すように、電解採取又は電解精製によって高純度化を行うことを前提とし、銅含有溶液のアノライトを活性炭処理槽に導入し、塩酸と活性炭処理により不純物を除去し、さらにこの不純物を除去した高純度銅液をカソライトとして使用することにより、純度8N(99.999999wt%)以上の超高純度銅を効率的に製造できる。このような超高純度銅は、AV機器用ケーブル機器用導体、IC用ボンディングワイヤ、LSI配線材、繰返し屈曲が行われる電線又は銅箔、超伝導安定化銅、クライオ機器等の各種の電子部品材料、半導体装置材料として広範囲に使用することができる。

請求の範囲

- [1] 残留抵抗比が38000以上であり、純度が8N以上(但し、O、C、N、H、S、Pのガス成分を除く)であることを特徴とする超高純度銅。
- [2] ガス成分であるO、C、N、H、S、Pの各元素が、1ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の超高純度銅。
- [3] 電解法により銅を高純度化する際に、アノードとカソードを陰イオン交換膜で仕切り、アノライトを間歇的又は連続的に抜き出し、活性炭を投入攪拌して不純物を吸着させ、得られた高純度銅電解液をカソード側に、間歇的又は連続的に導入し電解することを特徴とする超高純度銅の製造方法。
- [4] 電解法により銅を高純度化する際に、アノードとカソードを陰イオン交換膜で仕切り、アノライトを間歇的又は連続的に抜き出し、活性炭を投入攪拌して不純物を吸着させ、得られた高純度銅電解液をカソード側に、間歇的又は連続的に導入し電解することを特徴とする請求項1又は2記載の超高純度銅の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2005年6月1日(01.06.2005)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲3及び4は補正された;他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

- [1] 残留抵抗比が38000以上であり、純度が8N以上(但し、O、C、N、H、S、Pのガス成分を除く)であることを特徴とする超高純度銅。
- [2] ガス成分であるO、C、N、H、S、Pの各元素が、1ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の超高純度銅。
- [3] (補正後)電解法により銅を高純度化する際に、アノードとカソードを陰イオン交換膜で仕切り、アノライトを間歇的又は連続的に抜き出し、活性炭を投入攪拌して不純物を吸着させ、不純物を活性炭とともに濾過することにより除去し、得られた高純度銅電解液をカソード側に、間歇的又は連続的に導入し電解することを特徴とする超高純度銅の製造方法。
- [4] (補正後)電解法により銅を高純度化する際に、アノードとカソードを陰イオン交換膜で仕切り、アノライトを間歇的又は連続的に抜き出し、活性炭を投入攪拌して不純物を吸着させ、不純物を活性炭とともに濾過することにより除去し、得られた高純度銅電解液をカソード側に、間歇的又は連続的に導入し電解することを特徴とする請求項1又は2記載の超高純度銅の製造方法。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

本願請求項 3 及び 4 の発明については、アノライト中の「不純物を活性
5 炭とともに濾過することにより除去」することを明確にした。

引用文献 1 (特開平 8 - 1 0 8 2 5 1) は、活性炭槽を設けることの記載はあるが、これは不純物を含むアノライトを連続的に活性炭槽を通過させるもので、不純物の除去効果は本願発明の比べ格段に劣るものである。

すなわち、高純度銅の純度を評価する残留抵抗比は、引用文献 1 の実施
10 例では最高 9 0 0 0 であるのに対し、本願発明の請求項 1 では 3 8 0 0 0
以上であり、その相異は明瞭である。

引用文献 1 の発明の処理方法では、活性炭槽の吸着能力が時間とともに劣化し、このために純度が向上しない原因となっている。本願発明においては、不純物を活性炭とともに除去するので、活性炭の劣化による影響が
15 なく、純度の極めて高い銅が得られるという特徴を有する。

以上から、本願発明の目的又は課題、課題の解決手段及び効果が、引用文献 1 のそれとは明確に異なる。したがって、引用文献 1 から本願発明を容易に想到することはできない。